I.

ÜBER EINIGE NEUE DERIVATE DES HYDROCHINONS.

II.

NEUE METHODE ZUR DARSTELLUNG DER NITRANILSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

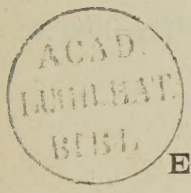
DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

EDUARD KESSELRING

AUS KRADOLF (THURGAU).



□□

BASEL

GASSER & CIE., BUCHDRUCKEREI

1910.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Nietzki und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 17. November 1910.

Prof. Dr. **Aug. Hagenbach,**
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Herrn Professor R. Nietzki ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer und Vorgesetzten, Herrn Professor Dr. R. Nietzki, für die freundlichen Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit erteilte, herzlich zu danken.

Ebenso danke ich auch Herrn Professor Dr. Fr. Fichter für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0132

Dem Andenken meines lieben Vaters

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

I.

Ueber einige neue Derivate des Hydrochinons.

Einleitung.

Als erstes Ausgangsmaterial für die Darstellung des Hydrochinons diente die Chinasäure. Diese war schon im Jahre 1790 dem Apotheker Hoffmann[1]) bekannt. Pelletier und Caventou[2]) unterwarfen sie der trockenen Destillation und erhielten einen von ihnen als „Brenzchinasäure" bezeichneten Stoff, der zum Teil auch Hydrochinon enthielt.

1838 destillierte Woskresensky[3]) aus Petersburg sowohl Chinasäure, als auch chinasaure Salze mit der vierfachen Menge Braunstein und erhielt einen Körper, der in goldgelben Nadeln sublimierte. Er nannte ihn „Chinoyl". Die Tragweite dieser Entdeckung erkannt zu haben, ist das Verdienst Liebig's.

1844 veröffentlicht Wöhler[4]) in den Annalen seine klassische Abhandlung „Untersuchungen über das Chinon". Er schlägt vor, das „Chinoyl" Woskresensky's mit dem Namen „Chinon" zu belegen, da mit der Endung „yl" organische Radikale bezeichnet zu werden pflegen. Wöhler destillierte die Chinasäure ohne Zusatz eines Oxydationsmittels (d. h. ohne Braunstein) und erhielt unter anderm einen Stoff, den er als „farbloses Hydrochinon" bezeichnet. Er weist darauf hin, dass dieser Körper auch mit der grössten

[1]) Hoffmann, Crell's chemische Annalen 2. 314. (1790).

[2]) Pelletier und Caventou, Annales de chimie et physique, Tome XV (1820).

[3]) Woskresensky, Annalen der Chemie 27. 257. (1838).

[4]) Wöhler, Annalen der Chemie 44. 145. (1844).

Leichtigkeit durch Reduktion des Chinons mit schwefliger Säure erhalten werden kann. Ebenso gelingt es ihm durch Behandeln des Hydrochinons mit Ferrichlorid, also durch Oxydation, das „grüne Hydrochinon“ zu erhalten, welches eine Uebergangsstufe vom Hydrochinon zum Chinon darstellt. So war die nahe Beziehung zwischen diesen beiden Stoffen aufgeklärt.

1852 macht Kawalier[1]) die eigentümliche Beobachtung, dass Arbutin, ein in der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi) enthaltenes Glykosid, wenn man es einige Tage mit Emulsin in der Wärme stehen lässt, sich in Traubenzucker und einen Stoff spaltet, dem er den Namen „Arctuvin“ gibt.

Etwa sechs Jahre später erhält Strecker[2]) durch Verkochen des Arbutins mit Schwefelsäure einen Stoff, der sich mit dem „farblosen Hydrochinon“ Wöhler's und dem „Arctuvin“ Kawalier's identisch erweist. Es hatte also in allen drei Fällen Hydrochinon vorgelegen.

In den sechziger und siebziger Jahren werden eine ganze Reihe Darstellungsweisen für Hydrochinon[3]) veröffentlicht, doch nur diejenige von Nietzki[4]) behält bleibenden Wert; sie sei hier daher kurz besprochen.

Schon A. W. Hofmann hatte beobachtet, dass bei der

[1]) Kawalier, Annalen der Chemie 84. 358. (1852).

[2]) Strecker, Annalen der Chemie 107. 228. (1858).

[3]) Lautemann, Annalen der Chemie 120. 313. (1861).
Körner, Zeitschrift für Chemie, Jahrgang 1866, p. 662.
Salkowsky, Ber. der deutsch. chem. Ges. 7. 1010. (1874).
Demole, Ber. der deutsch. chem. Ges. 7. 1441. (1874).
Rakowsky und Leppert, Ber. der deutsch. chem. Ges. 8. 788. (1875).
Hlasiwetz und Habermann, Annalen der Chemie 175. 67 (1875).
Weselsky und Schuler, Ber. der deutsch. chem. Ges. 9. 1160. (1876).
Hepp, Ber. der deutsch. chem. Ges. 10. 1654. (1877).

[4]) Nietzki, Ber. der deutsch. chem. Ges. 10. 1934. (1877).

Oxydation von Anilin zu Anilinschwarz Chinon auftritt. Hierauf gründete Nietzki seine Darstellungsmethode für Hydrochinon.

„Ein Teil Anilin wird mit acht Teilen mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit zweieinhalb Teile Kaliumdichromat in Form der kaltgesättigten Lösung allmählich hinzugefügt. Zu starke Erhitzung ist durch Abkühlen zu mässigen. Anfangs gesteht das Gemisch zu einem dicken grünen Brei von Anilinschwarz. Nach und nach löst sich jedoch alles zu einer schmutzig-braunen Flüssigkeit. Man leitet jetzt einen Ueberschuss von schwefliger Säure ein, filtriert und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhält man das Hydrochinon in Gestalt einer schwach bräunlichen Kristallmasse".

Diese Methode wurde von Nietzki im Laufe der achtziger Jahre bedeutend verbessert, indem er, durch Anwendung vom leichter löslichen Natriumdichromat, die Möglichkeit erhielt, in konzentrierterer Lösung zu arbeiten und so die Ausbeute an Hydrochinon auf 85 % der Theorie steigern konnte.

Im Laufe der Jahre wurden noch viele Darstellungsweisen für Hydrochinon[1]) publiziert, doch keine von ihnen war imstande, die Methode Nietzki's zu verdrängen, die wegen der Einfachheit und Billigkeit ihrer Ausführung auch jetzt noch überall angewandt wird.

[1]) Richter, Journal für prakt. Chemie [2.] 20. 207. (1879).
Herrmann, Annalen der Chemie 211. 336. (1882).
Gattermann und Friederichs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 1142. (1894).
Chem. Fabrik Schering, D. R. P. 81068 v. 26. April 1894.
Meyer, Ber. der deutsch. chem. Ges. 30. 2569. (1898).

Theoretischer Teil.

Wie bei allen Phenolen, lassen sich auch beim Hydrochinon die Wasserstoffatome der Hydroxyle durch Alkoholradikale ersetzen. Dabei entstehen Monoäther oder Diäther des Hydrochinons.

Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen soll sich auf die zweifach alkylierten Aether des Hydrochinons erstrecken, und zwar hauptsächlich auf die Nitroderivate.

Es lagen über diesen Gegenstand mehrere Arbeiten vor, von denen hier nur die wichtigsten erwähnt sein mögen. Der erste, welcher sich mit dem Nitrieren der dialkylierten Aether befasste, war Habermann[1]). Es gelang ihm beim Nitrieren unter verschiedenen Bedingungen ein Mononitroderivat, ein Dinitroderivat und ein Trinitroderivat des Dimethylhydrochinonäthers zu erhalten. Auch Mühlhäuser[2]) stellte einige Derivate dieses Aethers her.

Im Jahre 1882 unterwirft Nietzki[3]) den Diaethyläther des Hydrochinons einer näheren Untersuchung und findet, dass derselbe zwei isomere Dinitroprodukte liefert. Den leichter löslichen von ihnen bezeichnet Nietzki mit α, den schwieriger löslichen mit β. Der leichter lösliche hat den Schmelzpunkt 130°, der schwieriger lösliche den Schmelzpunkt 176°. Durch Reduktion der α-Verbindung und Behandlung mit salpetriger Säure erhielt Nietzki einen farb-

[1]) Habermann, Ber. der deutsch. chem. Ges. 11. 1036. (1878).
[2]) Mühlhäuser, Annalen der Chemie 207. 253. (1881).
[3]) Nietzki, Annalen der Chemie 215. 146. (1882).

losen, sehr beständigen Körper, dessen Analyse die Formel $C_{10}H_{13}N_3O_2$ ergab. Es war also ein drittes Stickstoffatom in das Molekül eingetreten, eine Reaktion, die für Orthodiamine charakteristisch ist.

Etwa 8 Jahre später gelang es dem gleichen Forscher mit Rechberg[1]) zusammen nachzuweisen, dass auch der Dinitrodimethylhydrochinonäther Habermann's aus zwei Isomeren besteht, von denen der leichter lösliche die Orthoverbindung ist und den Schmelzpunkt 177° hat, während der schwieriger lösliche erst bei 202° schmilzt. Es gelang diesen beiden Forschern auch den reduzierten Orthokörper durch Zusammenbringen mit o-Diketonen zu verschiedenen Azinen zu kondensieren. Ebenso konnten sie den als β bezeichneten Nitrokörper, nach Reduktion, in das Dioxychinon überführen und so als p-Verbindung charakterisieren.

Was den Trinitrokörper betrifft, so hatte schon Nietzki in der eben zitierten Abhandlung[2]) gezeigt, dass eine Nitrogruppe desselben gegen den Anilinrest austauschbar ist. Nietzki und Kaufmann[3]) unterwarfen den Trinitrodiaethylhydrochinonäther einer näheren Untersuchung und stellten eine ganze Reihe Austauschprodukte dieses Körpers mit Aminen her.

Schon 1882 wurde in den Wiener Monatsheften von Schubert[4]) eine Tetranitroverbindung des Diisobutylhydrochinonäthers beschrieben. Anlässlich des Studiums der Nitroderivate des Hydrochinons gab mir Herr Professor Nietzki die Anregung, diesen Fall näher zu untersuchen. Es ist nämlich bis jetzt niemals beobachtet worden, dass vier Nitrogruppen auf einmal durch direkte Nitration in einen Benzol-

[1]) Nietzki und Rechberg, Ber. der deutsch. chem. Ges. 23. 1211. (1890).

[2]) Nietzki, Annalen der Chemie 215. 146. (1882).

[3]) Kaufmann, Dissertation, Basel (1891).

[4]) Schubert, Wiener Monatshefte 3. 686. (1882).

kern eintreten können. Die einzige Möglichkeit wäre, dass die Nitrierung des Diisobutylhydrochinonäthers in der Seitenkette erfolgt.

Im nachstehenden experimentellen Teil wird gezeigt, dass Schubert's Tetranitrodiisobutylhydrochinonäther nur ein Trinitroprodukt ist; es werden auch einige Derivate des Diisobutylhydrochinons und ihre Zersetzungsprodukte beschrieben.

Experimenteller Teil.

1. Diisobutylhydrochinonäther.

Schubert[1]) erhielt diesen Körper, indem er reines Hydrochinon im richtigen Verhältnis mit isobutylschwefelsaurem Kali und Aetzkali innig mischte und das Gemenge in einer zugeschmolzenen Röhre, im Luftbade, auf ungefähr 150° vier bis fünf Stunden lang erhitzte. Er fand dabei, dass ein kleiner Ueberschuss von Aetzkali die Ausbeute an Diisobutylhydrochinonäther sehr begünstigt. Nach dem Erkalten spülte er den Röhreninhalt in überschüssige verdünnte Schwefelsäure, verdünnte stark mit Wasser und destillierte.

Dieses Verfahren Schubert's wurde von mir in verschiedener Hinsicht modifiziert.

192 gr. isobutylschwefelsaures Kalium (1 Mol.) wurden mit 55 gr. Hydrochinon (1/2 Mol.) innig gemischt und in den Bleitiegel eines Autoklaven gebracht. Hierauf wurden 60 gr. Aetzkali (1 Mol. + 1/4 Mol. Ueberschuss) in möglichst wenig Wasser gelöst und zum Gemenge im Auto-

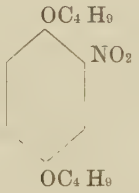
[1]) Schubert, Wiener Monatshefte 3, 680 (1882).

klaven hinzugegeben. Diese Anwendung von gelöstem Aetzkali hat den Vorteil, dass man das lästige, die Schleimhäute reizende Pulvern des Aetzkali vermeidet. Der Inhalt des Bleitiegels wird jetzt gründlich mit der Kalilauge gemischt. Er bildet eine dickflüssige, an der Luft sich blaugrün färbende Masse, die schliesslich einen bräunlichen Ton annimmt. Nach Verschliessung des Autoklaven wird während sechs Stunden auf 150° und einen Druck von 10 Atmosphären erhitzt. Hierauf lässt man erkalten und findet beim Oeffnen des Autoklaven eine bräunliche, strahlig erstarrte Masse, die auf einer braunen Flüssigkeit schwimmt. Es ist der Diisobutyläther des Hydrochinons. Dieser wird mit dem übrigen Tiegelinhalt in einen Kolben gespült, mit Wasser stark verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und durch Einleiten von Wasserdampf der Hydrochinondiisobutyläther übergetrieben. Wie alle Diäther des Hydrochinons, ist er mit Wasserdampf flüchtig, wenn auch nicht so leicht, wie die niedrigeren Homologen. Gleich beim Beginn der Destillation scheidet sich der Hydrochinondiisobutyläther in Form eines weissen, blättrigen Kristallkörpers in der Vorlage, besonders aber im Kühlrohre so reichlich ab, dass er dieses bisweilen verstopft. Gegen Schluss der Destillation ist dem Aether ein bräunliches Oel beigemengt, das durch Abpressen zwischen Filtrierpapier leicht entfernt werden kann. Die Ausbeute an Diisobutylhydrochinonäther betrug bei gut gelungenen Operationen 80% der Theorie. Es bildet sich nämlich als Nebenprodukt der Isobutylhydrochinonäther, der mit Wasserdampf nicht flüchtig ist (wie alle Monoäther des Hydrochinon) und daher in dem Destillierkolben zurückbleibt.

Die Angaben Schubert's hinsichtlich der Eigenschaften des Diisobutylhydrochinonäthers haben sich vollständig bestätigt. Er stellt in reinem Zustande einen farblosen, blättrig

kristallinischen, fettglänzenden Körper dar, welcher auf Wasser schwimmt und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Er ist in Wasser unlöslich, leichter in Benzol und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Der Schmelzpunkt des Diisobutylhydrochinonäther liegt bei 50°.

2. Versuche zur Darstellung des Mononitrodiisobutylhydrochinons.



Den ersten Mononitrokörper dieser Reihe, und zwar den Mononitrodimethylhydrochinonäther erhielt Habermann[1]) auf folgendem Wege. Er schüttelte Dimethylhydrochinonäther mit Wasser von 40—50° (die Mengenverhältnisse sind nicht angegeben), so dass der nicht in Lösung gegangene Teil des Methyläthers kleine, ölige Tröpfchen bildend, die Flüssigkeit milchig trüb erscheinen liess, und fügte $^1/_{10}$ des Volumens der Flüssigkeit Salpetersäure von gewöhnlicher Konzentration hinzu. Es bildete sich dabei nach kurzem heftigem Schütteln eine klare gelbe Flüssigkeit, welche indessen sich nach wenigen Augenblicken trübte. Diese Trübung wurde hervorgerufen durch kleine Kristallnädelchen von rein gelber Farbe, welche die Formel des Mononitrodimethylhydrochinonäthers ergaben.

Es wollte mir nicht gelingen, nach dieser Methode den Mononitrodiisobutylhydrochinonäther zu erhalten. Darum

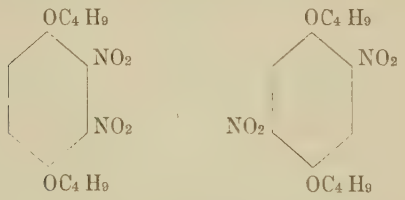
[1]) Habermann, Ber. der deutsch. chem. Ges. 11. 1037. (1878.)

entschloss ich mich, nach dem Verfahren Nietzki's[1]) vorzugehen, der den Mononitrodiäthylhydrochinonäther in der Weise erhielt, dass er ein Teil Diäthylhydrochinonäther in vier bis fünf Teilen Eisessig löste und nach dem Erkalten zu dem entstandenen Kristallbrei unter guter Kühlung das gleiche Volumen Salpetersäure von 1,3 spezifischem Gewicht hinzufügte. Hiebei erhielt er den Nitrokörper in Form eines Oeles, das nach wenigen Augenblicken erstarrte.

Auf diesem Wege gelang es mir allerdings, einen Nitrokörper des Diisobutylhydrochinon zu erhalten, der sich in Form eines braunen Oeles ausschied; bei der Analyse jedoch erwies er sich als Dinitroderivat des Diisobutyläthers. Da auch mit verdünntester Salpetersäure kein Mononitroderivat zu erhalten war, wandte ich mich den interessanteren höheren Nitroprodukten zu und stellte zunächst die Dinitroderivate des Diisobutylhydrochinonäthers her.

— —- —

3. Dinitrodiisobutylhydrochinonäther.



10 gr. Diisobutylhydrochinonäther werden in 40 cm³ Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des Diisobutylhydrochinonäthers in Form von farblosen Nadeln wieder aus. Man setzt jetzt das Becherglas in einen Eiskübel und wartet bis die Temperatur auf etwa 8° gesunken

[1]) Nietzki, Annalen der Chemie 215. 146. (1882.)

ist. Inzwischen schüttet man 40 cm^3 gewöhnliche Salpetersäure (1,4 spez. Gewicht) in einen Tropftrichter und lässt, nachdem die Temperatur des breiigen Gemisches von Diisobutylhydrochinonäther auf 8° gesunken ist, langsam die Salpetersäure hinzufliessen. Jeder Tropfen Salpetersäure erzeugt eine dunkle Färbung und, wenn etwa 10 cm^3 hinzugeflossen sind, geht das ganze Gemisch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot. Ist dieses eingetreten, so beginnt auch bald die Ausscheidung des Nitroproduktes. Während der ganzen Operation muss fleissig gerührt und dafür gesorgt werden, dass die Temperatur 15° nicht übersteigt. Wird sie zu hoch, so muss mit dem Zutropfen der Salpetersäure so lange innegehalten werden, bis die Temperatur wieder unter 10° gesunken ist. Gegen Schluss wird die Ausscheidung des Nitrierungsproduktes immer reichlicher, so dass nach Beendigung der Operation das Gemisch einen dicken, orangeroten Brei darstellt. Diesen lässt man etwa 15 Minuten im Eiskübel stehen, versetzt dann mit etwa 200 cm^3 Wasser und saugt nach einiger Zeit ab. Nach dem Zusatz von Wasser schlägt die orangerote Farbe des Nitrierungsgemisches in ein intensives Gelb um. Es wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Wäscht man zu anhaltend aus, so erhält das Waschwasser eine braunrote Farbe, die von der Zersetzung des Nitrokörpers herrührt.

Das entstandene Produkt löst sich leicht in Eisessig und Alkohol. Durch wiederholte Kristallisation aus letzterem gelang es mir, zwei Dinitrodiisobutylhydrochinonäther zu erhalten. Der leichter lösliche von ihnen schmilzt bei 54 bis 55°, der schwieriger lösliche bei 120°. Die Vermutung liegt nahe, dass, analog den beiden Dinitrodimethyl- oder Dinitrodiäthylhydrochinonäthern, auch hier die Verbindung mit dem niedrigeren Schmelzpunkt das Orthoderivat, die mit dem höheren Schmelzpunkt das Paraderivat ist. saD

mutmassliche Orthoderivat kristallisiert in hellgelben Nadeln. das mutmassliche Paraderivat in intensiv gelben Blättchen.

Analyse:

I. 0,2495 gr. Substanz ergaben 0,1498 gr. H_2O und 0,4935 gr. CO_2 für die Orthoverbingung.

II. 0,2107 gr. Substanz ergaben 0,1265 gr. H_2O und 0,4167 gr. CO_2 für die Paraverbindung.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_6$:	Gefunden:	
C = 53,85	I. C = 54,14	II. C = 53,92
H = 6,41	H = 6,68	H = 6,71

Schubert[1]) verfuhr zur Darstellung dieses Körpers in ähnlicher Weise. Er löste trockenen Diisobutylhydrochinonäther in einer hinreichenden Menge Eisessig (auch hier ist die Menge des Lösungsmittels nicht angegeben, obwohl sie keineswegs gleichgültig sein kann) und versetzte die Lösung nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure, wobei unter merklicher Erwärmung sofort die Reaktion eintrat. Die Stickstoffbestimmung Schuberts ergab einen Mittelwert zwischen Dinitrodiisobutylhydrochinonäther und Trinitrodiisobutylhydrochinonäther. Die Bildung des Trinitroproduktes neben dem Dinitroprodukt ist wohl auf den Umstand zurückzuführen. dass Schubert die Salpetersäure auf einmal zusetzte und nicht mit Eiskühlung arbeitete. Infolgedessen schritt die Nitration zum Teil bis zum Trinitroprodukt fort.

Es gelang mir auch, je nach der Menge der Salpetersäure, die ich anwandte, den einen oder den andern Körper in vorwiegender Menge zu erhalten.

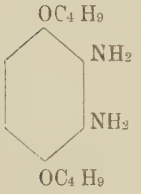
Löst man 10 gr. Diisobutylhydrochinon in 40 cm^3 Eisessig und versetzt nur mit 20 cm^3 gewöhnlicher Salpetersäure (1,4), so erhält man den bei 54—55° schmelzenden

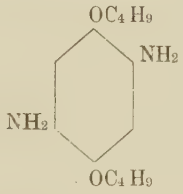
[1]) Schubert, Wiener Monatshefte 3. 685. (1882.)

Körper; wendet man dagegen die doppelte Menge derselben Salpetersäure an, so entsteht in vorwiegender Menge das bei 120° schmelzende p-Produkt.

---

4. Diaminodiisobutylhydrochinonäther.





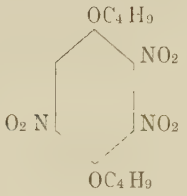
Die Reduktion der beiden Nitrokörper erfolgt am besten mit Zinnchlorür und Salzsäure. Es wurde zu diesem Zwecke in folgender Weise verfahren:

30 gr. Zinnchlorür werden in 100 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 50 cm^3 Alkohol versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade fast bis zum Sieden des Alkohols erwärmt. Jetzt fügt man noch einige Stücke Zinn hinzu und trägt den Nitrokörper in kleinen Portionen ein. Die Reduktion geht anfangs ziemlich langsam von statten. Das mit der Zeit verbrauchte Zinn muss stets wieder erneuert werden, so dass immer ein Ueberschuss von demselben in der Lösung vorhanden ist; ebenso muss auch die Salzsäure nach Bedarf erneuert werden. Zu starke Erhitzung ist durch Eintauchen in kaltes Wasser zu mässigen. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion ziemlich glatt. Ist alles eingetragen, so hat man als Endprodukt eine farblose Lösung, die man vom ungelösten Zinn abgiesst und abkühlen lässt. Nach dem Erkalten scheidet sich in reichlicher Menge das Zinndoppelsalz des Diamins ab, welches

abgenutscht und mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen wird. Es ist charakteristisch, dass bei der Reduktion des niedriger schmelzenden Dinitrodiisobutylhydrochinonäthers sich der entsprechende Aminokörper in Form eines dicken Oeles abscheidet, welches manchmal sofort, oft aber erst nach dem Stehen über Nacht zu einer festen Masse erstarrt. Das Zinndoppelsalz des Diaminodiisobutylhydrochinonäthers wird in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und mehrere Stunden hindurch Schwefelwasserstoff bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Jetzt filtriert man die Lösung vom abgeschiedenen Schwefelzinn ab und setzt zum Eindampfen auf's Wasserbad. Mit Erreichung einer bestimmten Konzentration färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun und es scheiden sich immer mehr und mehr schwarze Schlieren ab, welche von der Oxydation des Diamins herrühren. Um diese zu vermeiden, wurde das Eindampfen im Vacuum versucht. Hiebei schied sich wohl im ersten Augenblick ein aus feinen weissen Nadeln bestehendes Produkt ab, welches sich aber nach dem Herausnehmen aus dem Vacuum bald dunkel färbte und daher zur Analyse nicht geeignet war.

Nietzki gibt von den Diaminen des Diäthylhydrochinonäthers an, dass sie an der Luft relativ beständig sind und sich erst nach längerer Zeit dunkel färben. Dass dieses mit den Diaminodiisobutylhydrochinonäthern in erhöhtem Masse der Fall ist, deutet auf die Unbeständigkeit der höheren Glieder dieser homologen Reihe hin.

5. Trinitrodiisobutylhydrochinonäther.



Schubert[1]) will beim Nitrieren des Gemenges von Dinitrodiisobutylhydrochinonäther und Trinitrodiisobutylhydrochinonäther ein Tetranitroprodukt erhalten haben. Er schlug hiebei den von Habermann zur Darstellung des Trinitrodimethylhydrochinonäthers vorgeschlagenen Weg ein. Er löste das gut getrocknete kristallisierte Gemenge der beiden Nitrodiisobutylhydrochinonäther in Eisessig, versetzte die Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und hierauf so lange mit konzentrierter Schwefelsäure, bis das Volumen der Flüssigkeit verdoppelt erschien. Die Reaktion ging unter Erwärmung vor sich, weshalb mit Wasser gekühlt werden musste. Auf Salpetersäurezusatz wurde die klare goldgelbe Lösung tief goldgelb gefärbt. Auf Zusatz von Schwefelsäure begannen sich jedoch hellgelbe Flocken auszuscheiden, die sich nach dem Verdünnen mit Wasser rasch vermehrten. Sie wurden nach einiger Zeit von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus 90%igem Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich in reichlicher Menge isabellgelbe Kriställchen ab, welche in getrocknetem Zustande elektrisch sind. Die Stickstoffbestimmung Schubert's stimmte für das Tetranitrodiisobutylhydrochinon. Soweit die Abhandlung Schubert's.

[1]) Schubert, Wiener Monatshefte 3. 686. (1882.)

Beim Lesen der Schubert'schen[1]) Abhandlung fiel mir sofort auf, dass dieser Forscher nur Stickstoff-, aber keine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht hat. Auch fehlen die näheren Angaben über die Mengenverhältnisse beim Nitrieren. Bei der Darstellung des Trinitrodiisobutylhydrochinonäthers hielt ich mich im allgemeinen an die Schubert'schen Vorschriften, soweit diese genau präzisiert waren, was allerdings inbezug auf die Essigsäuremenge nicht der Fall ist.

Zur Darstellung des Trinitrodiisobutylhydrochinonäthers verfuhr ich schliesslich folgendermassen: 10 gr. Dinitrodiisobutylhydrochinonäther wurden in der vier- bis fünffachen Menge Eisessig gelöst, die Lösung erkalten gelassen, worauf sich der Dinitrodiisobutyläther zum Teil wieder ausschied. Das Gemenge wurde jetzt in Eis gestellt und aus dem Tropftrichter 40 cm^3 Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 allmählich zugetropft. Nach und nach geht der ganze Dinitrodiisobutyläther in Lösung, die immer mehr einen goldgelben Ton annimmt. Jetzt werden 80 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure gleichfalls allmählich zulaufen gelassen. Jeder Tropfen erzeugt in der goldgelben Lösung eine Dunkelfärbung, welche mit Vermehrung der Schwefelsäure immer tiefer wird. Mit der Zeit scheiden sich hellgelbe Flocken aus, die sich, nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Eiswasser, stark vermehren.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein Produkt erhalten, welches in den Eigenschaften mit dem von Schubert beschriebenen übereinstimmt. Es färbt sich an feuchter Luft rot und löst sich leicht in Aether, heissem Eisessig und Alkohol. Der Schmelzpunkt wurde von mir bestimmt und lag bei 96°. Schubert gibt den Schmelzpunkt seiner Substanz nicht an.

[1]) Schubert, Wiener Monatshefte 3. 680. (1882).

Wie oben schon erwähnt, hat Schubert nur die Stickstoffbestimmung ausgeführt; die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse ergab die Zusammensetzung des Trinitrodiisobutylhydrochinonäthers.

Analyse:

0,1653 gr. Substanz ergaben 0,0900 gr. H_2O und 0,2843 gr. CO_2

0,1960 gr. Substanz ergaben bei 20° und 726 mm 21,6 cm^3 N.

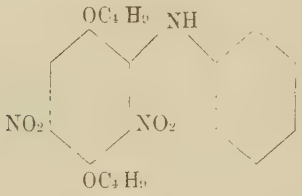
Berechnet für $C_{14}H_{19}N_3O_8$:	Gefunden:	
	I	II
C = 47.059	C = 46,90	
H = 5,322	H = 6,09	
N = 11,764		N = 12,25

Wie sind diese von den Resultaten Schuberts abweichenden Zahlen zu erklären? Im Laufe meiner Untersuchungen über den Trinitrodiisobutylhydrochinonäther fand ich, dass dieser Körper sehr leicht unter Bildung von ziemlich viel Stickoxyd verbrennt, was für Stickstoff stets einen zu hohen Wert ergibt. Das einzige Mittel dagegen ist inniges Mischen mit Kupferoxyd und sehr langsames Verbrennen. Dieses scheint Schubert nicht angewandt zu haben. Ausserdem liegen die Stickstoffwerte für das Tetra- und das Triderivat nur um 2% von einander entfernt, während die Kohlenstoffwerte um ca. 6% auseinander liegen. Da nun meine Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen für das Trinitroderivat des Diisobutyläthers stimmen, so folgt daraus, dass Schuberts zu hohe Stickstoffwerte wohl auf Bildung der oben beobachteten Stickoxyde zurückzuführen sind. Der Tetranitrodiisobutyläther Schuberts ist daher aus dem Register der chemischen Verbindungen zu streichen.

Nietzki hat gezeigt, dass in den Trinitrohydrochinonäthern die eine Nitrogruppe leicht gegen verschiedene Aminreste austauschbar ist. Auch mir gelang es, ähnliche Austauschprodukte beim Trinitrodiisobutylhydrochinonäther zu erzielen.

---

6. Dioxyisobutyldinitrodiphenylamin.



Nietzki[1]) war der erste, welcher einen ähnlichen Körper darstellte, es war das Dioxäthyldinitrodiphenylamin. Um dieses zu erhalten, übergoss er Trinitrodiaethylhydrochinon mit Anilin und erhitzte das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade. Um die freiwerdende salpetrige Säure zu binden, musste gerade das Doppelte der berechneten Menge Anilin verwendet werden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Den Rückstand wusch man mit ammoniakhaltigem Wasser, um das gebildete salzsaure Aminoazobenzol zu zerlegen und zu entfernen. Das zurückbleibende Produkt kristallisierte Nietzki aus Alkohol um und erhielt das Dioxaethyldinitrodiphenylamin in Gestalt roter, schimmernder Nadeln.

Zur Darstellung des Dioxyisobutyldinitrodiphenylamin wurde in etwas abweichender Weise verfahren. Zu diesem

[1]) Nietzki, Annalen der Chemie 215. 125. (1882).

Zwecke wurden 3,5 gr. Trinitrodiisobutylhydrochinon in 150 cm^3 Alkohol gelöst und hierauf das Doppelte der berechneten Menge an Anilin hinzugegeben. Auch hier dient das überschüssige Anilin zum Binden der salpetrigen Säure. Das Gemenge wird einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dioxyisobutyldinitrodiphenylamin in Gestalt von orangeroten Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 92 - 93° zeigen. Das gebildete Aminoazobenzol konnte dabei sowohl durch die Rotfärbung mit Salzsäure, wie durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden.

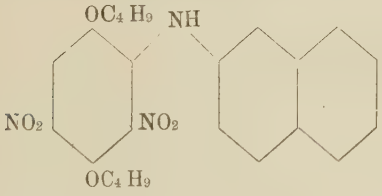
Analyse:

0,1601 gr. Substanz ergaben 0,0959 gr. H_2O und 0,3526 gr. CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{26}N_3O_6$:	Gefunden:
C = 59,53	C = 60,05
H = 6,20	H = 6,70

---

7. Dioxyisobutyldinitrophenyl-α-Naphtylamin.



Man giesst die heissen alkoholischen Lösungen des Trinitrodiisobutylhydrochinonäthers und des α-Naphtylamins zusammen und kocht einige Stunden auf dem Wasserbade. Die anfangs hellgelbe Lösung nimmt einen immer dunkleren

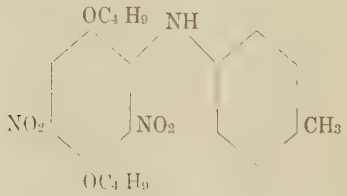
und dunkleren Ton an und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, welche nichts anderes sind wie das Dioxyisobutyldinitrodiphenyl-α-Naphtylamin. Auch hier muss die doppelte Menge des Aminokörpers angewandt werden, um die salpetrige Säure zu binden. Es bildet sich dann Aminoazonaphtalin. das in der alkoholischen Lösung bleibt. Das entstandene Dioxyisobutyldinitrodiphenyl-α-Naphtylamin ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether und Benzol. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und in Form der oben beschriebenen Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 116° zeigen.

Analyse:

0,1493 gr. Substanz ergaben 0,0930 gr. H_2O und 0,3493 gr CO_2

Berechnet für $C_{24}H_{27}N_3O_6$:	Gefunden:
C = 63.57	C = 63,80
H = 6,41	H = 6,97

8. Dioxyisobutyldinitrophenyl-p-Tolylamin.



Dieses wurde in ganz analoger Weise erhalten, wie die beiden andern soeben beschriebenen Austauschprodukte mit Aminen. Eine alkoholische Lösung von p.-Toluidin wurde mit der berechneten Menge Trinitrodiisobutylhydrochinonäthers versetzt und das Gemenge etwa drei Stunden

auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich orangegelbe verfilzte Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 128° ergaben. Sie sind in den gleichen Lösungsmitteln löslich, wie auch die oben beschriebenen Körper:

Analyse:

0,2446 gr. Substanz ergaben 0,1485 gr. H_2O und 0,5451 gr. CO_2

Berechnet für $C_{21}H_{27}N_3O_6$:	Gefunden:
C = 60,43	C = 60,77
H = 6,47	H = 6,64

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Schubert'sche Verfahren zur Darstellung des Diisobutylhydrochinonäthers wird durch Anwendung wässeriger Kalilauge wesentlich vereinfacht.

2. Das Diisobutylhydrochinon gibt auch beim Nitrieren mit verdünntester Salpetersäure keinen Mononitrodiisobutylhydrochinonäther.

3. Beim Nitrieren des Diisobutylhydrochinonäthers mit gewöhnlicher Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) werden zwei Dinitrodiisobutylhydrochinonäther erhalten.

4. Die reduzierten Dinitroprodukte ergeben sehr unbeständige Diaminodiisobutylhydrochinonäther.

5. Das Tetranitrodiisobutylhydrochinon Schubert's hat sich als Trinitrodiisobutylhydrochinon erwiesen.

6. Der Trinitrodiisobutylhydrochinonäther ergibt mit Anilin das Dioxyisobutyldinitrodiphenylamin.

7. Der Trinitrodiisobutylhydrochinonäther ergibt mit α-Naphtylamin das Dioxyisobutyldinitrophenyl-α-Naphtylamin.

8. Der Trinitrodiisobutylhydrochinonäther ergibt mit p-Toluidin das Dioxyisobutyldinitrophenyl-p-Toluidin.

II.

Neue Methode zur Darstellung der Nitranilsäure.

Neue Methode zur Darstellung der Nitranilsäure.

Die Nitranilsäure (3,6 Dinitro - 2,5 Dioxychinon) wurde zuerst von Nietzki[1]) im Jahre 1877 durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhalten.

Im Laufe der Jahre wurden eine ganze Reihe Bildungsweisen für Nitranilsäure publiziert. Gruber[2]) erhielt sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Protocatechusäure. F. Herrmann[3]) in ähnlicher Weise aus Hydrochinondicarbonsäure. Nietzki und Moll[4]) stellten sie durch Nitrieren des Brenzkatechins dar, Nietzki und Schmidt[5]) aus dem Dioxychinon. Thiele erhielt sie aus dem Oxyhydrochinon. Im Jahre 1887 gelang ihre Darstellung Nef[6]) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Chloranil. Nach Mitteilung von Herrn Professor Nietzki wurde die Nef'sche Methode von ihm längere Zeit benutzt, weil ihm eine grössere Quantität von Chloranil (Tetrachlorchinon) zur Verfügung stand und man damals für Hydrochinon noch einen sehr hohen Preis zu zahlen hatte. Inzwischen hat sich diese Sachlage bedeutend geändert. Das Hydrochinon ist, infolge seiner An-

[1]) Nietzki, Ber. der deutsch. chem. Ges. 10. 2147. (1877).
[2]) Gruber, Ber. der deutsch. chem. Ges. 12. 514. (1879).
[3]) Herrmann, Annalen der Chemie 211. 342. (1882).
[4]) Nietzki und Moll, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2182. (1893)
[5]) Nietzki und Schmidt, B. d. d. chem. Ges. 21. 2374. (1888).
[6]) Nef, Ber. der deutsch. chem. Ges. 20. 2027. (1887).

wendung als photographischer Entwickler, zu billigem Preise zu haben. Die aus Chloranil dargestellte Nitranilsäure ist übrigens niemals rein, sondern mit reichlichen Mengen Chlornitrodioxychinon verunreinigt, und es ist schwierig, sie von dieser Beimengung vollständig zu befreien.

Dauernden Wert behielt eine andere Darstellungsmethode Nietzki's[1]), welche darauf beruhte, dass ein Teil Diacetylhydrochinon, unter Einhaltung einer Temperatur von etwa + 10°, in rauchende Salpetersäure von 1,48 bis 1,52 spez. Gew. eingetragen wurde. Hierauf wurde das Gemisch auf etwa − 8° abgekühlt und vorsichtig sechs Teile gleichfalls auf — 8° gekühlter Schwefelsäure hinzugefügt. Hierbei durfte die Temperatur nicht über den Nullpunkt steigen. Das Nitrierungsgemisch wurde auf 12—15 Gewichtsteile Eis gegossen, wobei sich die Nitranilsäure in Form eines gelben Kristallpulvers abschied.

In neuerer Zeit hat sich Henle[2]) mit der Nitranilsäure und ihren Derivaten beschäftigt und die Methode von Nietzki in mancher Hinsicht verbessert. Daher schlug mir Herr Professor Nietzki vor, seine Versuche mit der Nitranilsäure nochmals aufzunehmen.

Der Nachteil der früheren Methode bestand darin, dass die Darstellung des Diacetylhydrochinons, in vollständig trockenem Zustande, eine ziemlich zeitraubende Operation war.

Um diesen zu umgehen, versuchte ich das breiige Acetylierungsgemisch direkt in Salpetersäure einzutragen. Zahlreiche Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben folgendes Verfahren als das günstigste:

100 gr. Hydrochinon werden mit 230 gr. käuflichem Essigsäureanhydrid innig gemischt und, um die Acetylierung

[1]) Nietzki und Benckiser, B. der deutsch. chem. Ges. 18. 499. (1885).

[2]) Henle, Annalen der Chemie 350. 334. (1906).

nach der Thiele'schen Methode durchzuführen, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das ganze Hydrochinon geht momentan in Lösung und es beginnt beim Rühren die Ausscheidung des Diacetylhydrochinons, welches schliesslich einen dicken Brei von Kristallen bildet. Das breiige Acetylierungsgemisch lässt man erkalten und trägt es in 1100 gr., auf etwa 0° abgekühlte, in einem Emailtopf befindliche Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 ein. Die Salpetersäure von 1,52 spez. Gew. hat sich als wenig vorteilhaft erwiesen, weil mit ihrer Anwendung die Reaktion leicht zu heftig, bezw. die Erhitzung zu gross wird. Während des Eintragens wird gründlich mit der Turbine gerührt. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt. Ist alles eingetragen, so lässt man 1300 gr. konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise zulaufen, wobei immer turbiniert wird. Die Operation dauert 3 bis 4 Stunden. Es hat sich als zweckmässig gezeigt, das Nitrierungsgemisch eine Nacht über in den Eiskasten zu stellen, wo die Temperatur in der Nähe des Nullpunktes gehalten wird. Am folgenden Tage wird auf $2^1/_2$ Kilo Eis gegossen. Es hat sich vorteilhaft erwiesen, vor dem Abnutschen etwas Salpeter zuzusetzen, was die Ausscheidung der Nitranilsäure begünstigt. Der abgesaugte Kuchen wird auf ein Gemisch von Eis und Kalilauge gegossen, wobei sich das nitranilsaure Kali in reichlicher Menge abscheidet. Bei gut gelungenen Operationen darf sich das nitranilsaure Kali nicht braun färben, sondern soll nach dem Auswaschen mit Kalilauge einen hellgelben Kuchen bilden.

Nach dieser Methode, die im Laufe von 12 Stunden durchgeführt werden kann, wurde eine Ausbeute von 75 bis 80 % an nitranilsaurem Kalium erzeugt.

Curriculum vitae.

Ich, Albert Eduard Kesselring aus Kradolf (Thurgau), wurde geboren in St. Petersburg (Russland) am 15. Februar 1883. Meine Eltern sind der verstorbene Jakob Kesselring, Leiter des von Dr. Eduard Regel begründeten St. Petersburger pomologischen Gartens, und seine Frau Elise geb. Regel. Nach dem Besuch einer russischen Volksschule und der Gymnasialabteilung der deutschen St. Annen-Schule zu St. Petersburg, bestand ich daselbst im Mai 1902 die Maturitätsprüfung. Im gleichen Jahre bezog ich die Universität St. Petersburg und inskribierte mich an der dortigen philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät. Die ständige Unterbrechung des Studiums durch die politischen Unruhen veranlasste mich ins Ausland zu gehen, nachdem ich zwei Jahre allgemeine Naturwissenschaften studiert hatte, wie es die Vorschrift des damaligen russischen Universitätsreglementes verlangte. Ich immatrikulierte mich im Herbst 1905 an der Universität Basel und widmete mich dem Studium der Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Professoren und Dozenten:

In St. Petersburg: Konowalow (anorgan. Chemie), Tistschenko (analyt. Chemie), Faworskij (organ. Chemie), Borgmann (Physik), Zemjatschenskij (Kristallographie und Mineralogie), Gobi (Botanik), Schimkewitsch (Zoologie), Schewjakow (Zoologie), Dogiel (mikroskopische Anatomie) und Schmidt (Anatomie).

In Basel: Ed. Hagenbach-Bischoff, R. Nietzki, Fr. Fichter, H. Rupe, A. Hagenbach, H. Veillon, A. Fischer, G. Senn, C. Schmidt und W. J. Müller.

Allen meinen Universitätslehrern danke ich an dieser Stelle bestens für die empfangene Anregung und Förderung.

Seit dem Winter 1907 bin ich als Privatassistent von Herrn Professor Dr. R. Nietzki tätig gewesen, und habe mich seit 1909 unter seiner Leitung mit der Abfassung meiner Dissertation beschäftigt.

Meinem verehrten Vorgesetzten, Herrn Professor Nietzki, danke ich herzlich für sein Wohlwollen, das er mir immer entgegengebracht und für die freundlichen Ratschläge, mit denen er den Gang meiner Dissertation gefördert hat.